

09/530184

526 Rec'd PCT/PT 26 APR 2000

(2) C

010180902

WPI Acc No: 95-082155/199511

Related WPI Acc No: 95-082153; 95-082154; 96-170948

XRAM Acc No: C95-036895

XRFX Acc No: N95-065054

特開 9-501137

Prepn. of anhydrous tetrazole gas generating compsns. for use in airbags  
- by pressing oxidiser and hydrated tetrazole cpd. and drying. and has  
good burn rate performance

Patent Assignee: THIOKOL CORP (THIO )

Inventor: BLAU R J; LUND G K

Number of Countries: 055 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
WO 9504016	A1	19950209	WO 94US8732	A	19940802	C06B-045/10	199511 B
AU 9474792	A	19950228	AU 9474792	A	19940802	C06B-045/10	199522
EP 712384	A1	19960522	EP 94924553	A	19940802	C06B-045/10	199625
			WO 94US8732	A	19940802		
EP 712384	A4	19960925	EP 94924553	A	19940000	C06B-045/10	199707
JP 9501137	W	19970204	WO 94US8732	A	19940802	C06D-005/00	199715
			JP 95506058	A	19940802		
CA 2167385	C	19990615	CA 2167385	A	19940802	C06D-005/06	199942
			WO 94US8732	A	19940802		

Priority Applications (No Type Date): US 93162596 A 19931203; US 93101396 A 19930802

Language, Pages: WO 9504016 (E, 33); EP 712384 (E); JP 9501137 (33); CA 2167385 (E)

Abstract (Basic): WO 9504016 A

Prepn. of a gas generating compsn. comprises (a) pressing into pellets a quantity of gas generating material comprising an oxidiser and a hydrated fuel selected from the group of tetrazoles; and (b) drying the pellets until the hydrated fuel is converted to anhydrous form. Also claimed are (i) a gas generating compsn.; (ii) an inflatable restraining device; and (iii) a vehicle contg. a supplemental restraint system.

USE - Useful in the operation of airbags.

ADVANTAGE - The compsns. are based on nontoxic starting materials which produce nontoxic reaction prods.; they produce limited particulate debris and limited undesirable gaseous prods. and form a readily filterable solid slag upon reaction. They also have a good burn rate performance.

Dwg. 0/3

1/3, BA/4

DIALOG(R) File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003888268

WPI Acc No: 84-033810/198406

XRAM Acc No: C85-037981

Smokeless composite rocket propellant - contg. ammonium nitrate oxidising agent. NoAbstract NoDwg

Patent Assignee: BOEICHO GIJUTSU KENKYU HONBUCH (BOEI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 58223687	A	19831226	JP 82102905	A	19820614		198406 B
JP 85009999	B	19850314	JP 82103775	A	19820618		198515

Priority Applications (No Type Date): JP 82103775 A 19820618; JP 82102905 A 19820614

特開 58-223687

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-501137

(43)公表日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 6 D 5/00		9280-4H	C 0 6 D 5/00 Z
B 6 0 R 21/26		8817-3D	B 6 0 R 21/26
C 0 6 B 21/00		9280-4H	C 0 6 B 21/00
43/00		9280-4H	43/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21)出願番号 特願平7-506058  
 (86)(22)出願日 平成6年(1994)8月2日  
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)2月2日  
 (86)国際出願番号 PCT/US94/08732  
 (87)国際公開番号 WO95/04016  
 (87)国際公開日 平成7年(1995)2月9日  
 (31)優先権主張番号 08/101, 396  
 (32)優先日 1993年8月2日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (31)優先権主張番号 08/162, 596  
 (32)優先日 1993年12月3日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 サイオコル・コーポレーション  
 アメリカ合衆国ユタ州84401, オグデン,  
 ワシントン・プールヴァード 2475  
 (72)発明者 ランド, ゲイリー・ケイ  
 アメリカ合衆国ユタ州84401, オグデン,  
 キャピトル・ストリート 1723  
 (72)発明者 ブロー, リード・ジェイ  
 アメリカ合衆国ユタ州84333, リッチモン  
 ド, イースト・メイン 75, ボックス  
 476  
 (74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無水テトラゾール・ガス発生剤組成物および製造法

## (57)【要約】

窒素を含むガスを発生する固体組成物が提供される。この組成物には、酸化剤と無水テトラゾール、その誘導体、塩、錯体およびそれらの混合物から選ばれる非アジド系燃料とが含まれる。望ましいテトラゾールには5-アミノテトラゾールおよびビス-(1(2)H-テトラゾール-5-イル)-アミン、それらの金属塩、その高窒素含有量塩基の非金属カチオンとの塩若しくはその錯体がある。その塩と錯体は、一般に、金属塩と金属錯体である。その金属は遷移金属であってもよい。特に有用なことが見いだされた金属には銅、ホウ素、コバルト、亜鉛、カリウム、ナトリウムおよびストロンチウムがある。酸化剤は、一般に、金属酸化物若しくは金属水酸化物である。この組成物は第2酸化剤、燃焼速度調節剤、スラグ生成剤およびバインダーのような特定の他の成分を含んでいてもよい。

## 〔特許請求の範囲〕

## 1. 次の

a) 酸化剤と、テトラゾール類より成る群から選ばれる燃料の水和物を含んでなる一定量のガス発生材料をペレットに加圧成形する工程；および

b) 該ペレットをその水和燃料が無水型に転化するまで乾燥する工程；  
を含んでなる、ガス発生組成物の製造法。

2. 無水の燃料を含むガス発生材料を水に曝されることから防ぐ工程をさらに含む、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

3. テトラゾールが5-アミノテトラゾール、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

4. ガス発生組成物がビス-(1(2)H-テトラゾール-5-イル)-アミン、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

5. 酸化剤が金属酸化物および金属水酸化物より成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

6. 金属酸化物または金属水酸化物が遷移金属の酸化物または遷移金属の水酸化物である、請求の範囲第5項に規定されたガス発生組成物の製造法。

7. 酸化剤が銅、モリブデン、ビスマス、コバルトおよび鉄より成る群から選ばれた金属の酸化物若しくは水酸化物である、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

8. 燃料が約10から約50重量パーセントの範囲の量で存在し、そして酸化剤が約90から約50重量パーセントの範囲の量で存在する、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

9. テトラゾールの塩若しくは錯体が遷移金属の塩若しくは錯体である、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

10. テトラゾールが鉄、ホウ素、銅、コバルト、亜鉛、カリウム、ナトリウム、ストロンチウムおよびチタンより成る群から選ばれた金属のテトラゾール塩若しくはテトラゾール錯体である、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成

物の製造法。

1 1 . ガス発生組成物が燃焼速度調節剤も含んでいる、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 2 . ガス発生組成物がバインダーも含んでいる、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 3 . ガス発生組成物がスラグ生成剤も含んでいる、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 4 . 次の：

a ) 酸化剤と、テトラゾール類より成る群から選ばれた燃料の水和物を含んでなる一定量のガス発生材料を得る工程；

b ) 水中で該ガス発生材料のスラリーを調製する工程；

c ) 該スラリー化材料を恒量になるまで乾燥する工程；

d ) 該材料を該燃料が水和型になっている間にペレットに加圧成形する工程；

および

e ) 該ペレットをそのガス発生材料が無水型になるまで乾燥する工程；

を含んでなる、ガス発生組成物の製造法。

1 5 . スラリーが約 3 から約 4 0 重量 % の水と約 6 0 から約 9 7 重量 % のガス発生組材料からなる請求の範囲第 1 4 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 6 . 工程 ( d ) におけるスラリーの乾燥が大体 1 1 0 ° F 以下の温度で行われる、請求の範囲第 1 4 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 7 . テトラゾールが 5 - アミノテトラゾール、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 4 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 8 . ガス発生組成物がビス - ( 1 ( 2 ) H - テトラゾール - 5 - イル ) - アミン、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 4 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

1 9 . 酸化剤が金属酸化物および金属水酸化物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 4 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

2 0 . 金属酸化物または金属水酸化物が遷移金属の酸化物または遷移金属の水

酸化物である、請求の範囲第19項に規定されたガス発生組成物の製造法。

21. 酸化剤が銅、モリブデン、ビスマス、コバルトおよび鉄より成る群から選ばれた金属の酸化物若しくは水酸化物である、請求の範囲第14項に規定されたガス発生組成物の製造法。

22. 燃料が約10から約50重量パーセントの範囲の量で存在し、そして酸化剤が約90から約50重量パーセントの範囲の量で存在する、請求の範囲第14項に規定されたガス発生組成物の製造法。

23. 無水テトラゾール、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる燃料と、金属酸化物、金属水酸化物およびそれらの混合物より成る群から選ばれる酸化剤とを含んでなる、ガス発生組成物。

24. 無水テトラゾールが5-アミノテトラゾール、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

25. ガス発生組成物が無水のビス-(1(2)H-テトラゾール-5-イル)-アミン、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

26. 酸化剤が金属酸化物および金属水酸化物より成る群から選ばれる、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

27. 金属酸化物または金属水酸化物が遷移金属の酸化物または遷移金属の水酸化物である、請求の範囲第26項に規定されたガス発生組成物。

28. 酸化剤が銅、モリブデン、ビスマス、コバルトおよび鉄より成る群から選ばれた金属の酸化物若しくは水酸化物である、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

29. 燃料が約10から約50重量パーセントの範囲の量で存在し、そして酸化剤が約90から約50重量パーセントの範囲の量で存在する、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

30. テトラゾールの塩若しくは錯体が遷移金属の塩若しくは錯体である、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

31. テトラゾールの塩若しくは錯体が鉄、ホウ素、銅、コバルト、亜鉛、カ

リウム、ナトリウム、ストロンチウムおよびチタンより成る群から選ばれた金属の塩若しくは錯体である、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

32. ガス発生組成物が燃焼速度調節剤も含んでいる、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

33. ガス発生組成物がバインダーも含んでいる、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

34. ガス発生組成物がスラグ生成剤も含んでいる、請求の範囲第23項に規定されたガス発生組成物。

35. しぼんでいる膨脹可能なエアバッグ、そのエアバッグを膨脹させるためにそのエアバッグに連結されているガス発生装置を含んで成る膨脹性束縛装置にして、そのガス発生装置は燃料とその燃料用の酸化剤を含んでなる無毒のガス発生組成物を含んでおり、その燃料は無水テトラゾールまたはその塩若しくは錯体からなる、上記装置。

36. しぼんでいる膨脹可能なエアバッグ、そのエアバッグを膨脹させるためにそのエアバッグに連結されているガス発生装置を含んで成る、エアバッグ・システムを有する補助束縛システムを有する乗物にして、そのガス発生装置は燃料とその燃料用の酸化剤を含んでなる無毒のガス発生組成物を含んでおり、その燃料は無水テトラゾールまたはその塩若しくは錯体からなる、上記乗物。

## 【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

無水テトラゾール・ガス発生剤組成物および製造法発 明 の 分 野

本発明は、自動車のエアバッグおよびそれに類する装置を膨脹させるための新規なガス発生組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、ガス発生火工品組成物の一次燃料としての無水・テトラゾール化合物の使用およびこのような組成物の製造法に関する。

発 明 の 背 景

ガス発生化学組成物は多くの異なる方面で有用である。かかる組成物の重要な用途の一つは“エアバッグ”の作動である。エアバッグは、殆どではないにしても多くの新しい自動車がこのような装置を装備するに至るまでに、受け入れられるようになって来ている。事実、多くの新しい自動車はその運転者と乗員を保護するために複数のエアバッグを装備している。

自動車エアバッグの関係では、何分の一秒の間にその装置を膨脹させるのに十分なガスが発生されなければならない。車が事故で衝突した時間と、運転者がさもなければハンドルに突っ込むであろう時間との間に、エアバッグが完全に膨脹しなければならない。従って、殆ど瞬間的なガスの発生が要求される。

この他に、満足されなければならない多くの重要な設計規格がある。自動車製造業者および他の業者は、詳細な仕様に適合されなければならない必須規格を提示している。これらの重要な設計規格に適合するガス発生組成物を製造することは極端に困難な課題である。これらの仕様は、ガス発生組成物が所要の速度でガスを発生することを要求している。その仕様は、また、有毒若しくは有害なガスまたは固体の発生に厳格な限度を設定している。制限されるガスの例は一酸化炭素、二酸化炭素、 $\text{NO}$ 、 $\text{SO}$ 、および硫化水素である。

自動車製造業者は、また、そのガスが十分且つ合理的に低い温度で発生し、その車の乗員が膨脹したエアバッグに押し付けられた時に火傷しないように規定を定めている。生成したガスが熱過ぎると、その自動車の乗員が展開したばかりのエアバッグに押し付けられた時に火傷する可能性がある。従って、ガス発生剤と

エアバッグの構造を組み合わせ、自動車の乗員を過度の熱から隔てる必要がある。そのガス発生剤が十分な燃焼速度を維持する一方で、この全てが要求される。実用的には、1,000ポンド/平方インチ (psi) の圧力で0.5インチ/秒 (ips) 以上、望ましくは1,000 psiで約1.0 ipsから約1.2 ipsの範囲の燃焼速度が一般に望まれる。本明細書で用いられる1ポンドは453.593グラムで、1インチは0.0254メートルである。

もう一つの関連の重要な設計規準は、ガス発生剤組成物が限られた量の微粒子物質しか生成しないことである。微粒子物質は補助束縛システムの操作を妨害し、吸入の危険があり、皮膚や眼を刺激し、またその安全装置の操作後に処理しなければならない危険な固体廃棄物になる可能性がある。最後の問題は、望ましくないことの一つであるが、現在のアジ化ナトリウム系物質の代替になる許容できる態様がないために、我慢されている。

たとえ生成するとしても、限られた量の微粒子しか生成しないことに加えて、そのような微粒子の塊は少くとも容易に濾取できることが望ましい。例えば、その組成物は濾取できる固体のスラグを生成することが望ましい。若し、その固体反応生成物が安定な物質を生成すると、その固体は濾取されて、周囲の環境に逃げるのを防ぐことができる。これは、また車の乗員と救助者に対するガス発生装置による妨害を制限し、肺、粘膜および眼の刺激を引き起こす可能性のある潜在的に有害なダストが、使用済みのエアバッグの近くに広がることを制限する。

有機物と無機物の両方が可能性のあるガス発生剤として提案されている。このようなガス発生剤組成物は十分大きい速度で反応して何分の一秒かで大量のガスを生成する酸化剤と燃料を含んでいる。

現在、アジ化ナトリウムが最も広く用いられ、そして一般に認められているガス発生材料である。アジ化ナトリウムは、名目上は、工業的仕様と指針に合致する。それにも拘らず、アジ化ナトリウムは多くの取り除くことのできない問題点を抱えている。アジ化ナトリウムは、その毒性レベルがラットの経口投与で測定したLD<sub>50</sub>で45 mg/kg程度であるから、比較的毒性がある。アジ化ナトリウムを定期的に取り扱っている作業者は、激しい頭痛、息ぎれ、痙攣およびその他の症状などの様々の健康上の問題を経験している。



さらに、アジ化ナトリウムと一緒に用いるために現在推奨されている酸化剤は二硫化モリブデンと硫黄なので、アジ化ナトリウム燃焼生成物も有毒である可能性がある。これらの材料が反応すると、毒性のある硫化水素、腐食性の酸化ナトリウム、硫化ソーダ、そして水酸化ナトリウム粉末が生成する。救急作業者と自動車の乗員は、アジ化ナトリウム系ガス発生剤の操作によって生成する硫化水素ガスと腐食性粉末の両方について苦痛を訴えている。

使用しなかったガス膨脹性の補助束縛システム、例えば解体車両中の自動車用エアバッグの廃棄との関連で、問題が大きくなることも予想される。そのような補助束縛システム中に残っているアジ化ナトリウムは解体車両から滲み出て、水の汚染源若しくは毒性廃棄物になる可能性がある。実際に、アジ化ナトリウムが捨てられた後で蓄電池の酸と接触すると、爆発性の重金属アジ化物若しくはヒドラゾ酸を生成することに関心を示した人もいる。

アジ化ナトリウム系ガス発生剤がエアバッグ膨脹用に最も普通に用いられているが、そのような組成物はかなり欠点を有しているので、多くの代替のガス発生剤組成物がアジ化ナトリウムを置き換えるために提案された。しかし、提案されたアジ化ナトリウム代替物の大半は上に提示した選択規準の各々に十分に対応することができなかった。

アジ化ナトリウムの可能性のある代替物として注意を引いた一群の化学薬品はテトラゾール類とトリアゾール類である。これらの材料は、通常、 $\text{KNO}_3$  および  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  などの酸化剤と対になっている。特に言及された幾つかのテトラゾール類とトリアゾール類に含まれるのは5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1H-テトラゾール、ビテトラゾールおよび数種の他の物である。しかし、飛翔性 (ballistic properties) が小さく、ガスの温度が高いために、これら材料のいずれも未だアジ化ナトリウム代替物として一般的に認められていない。

かくして、自動車の補助束縛システムに用いるためのガス発生組成物を選別する多くの重要な規準が存在することが理解されるであろう。例えば、毒性のない出発材料を選ぶことが重要である。同時に、その燃焼組成物は毒性または有害であってはならない。これを考慮して、工業的規準は補助束縛システムの操作で生

成する各種ガスの許容量を限定している。

それ故に、現存する技術で確認されている問題点を克服して、大量のガスを発生する能力のある組成物を提供することは、この技術分野で意味のある進歩であろう。実質的に無毒の出発材料を基剤とし、そして実質的に無毒の反応生成物を生成するガス発生組成物を提供することは、更なる進歩であろう。限られた微粒状破片と限られた望ましくないガス状生成物を生成するガス発生組成物を提供することは、この技術分野でのもう一つの進歩であろう。また、反応時に容易に濾取できる固体スラグを生成するガス発生組成物を提供することも、この技術分野での進歩であろう。

かかる組成物とそれらの利用法が本明細書で開示され、特許請求される。

#### 本発明の要約

本発明の新規な固体組成物は非アジド系燃料と適した酸化剤を含んでいる。特に、本発明は非アジド系燃料として5-アミノテトラゾールおよびピテトラゾールアミンのような無水テトラゾールまたはその塩若しくは錯体を用いることにより、改良されたガス発生組成物が得られることを発見したことに基づいている。現時点で推奨されるピテトラゾールアミンは、本発明のガス発生組成物に利用するのに特に適していることが見いだされているビス-(1(2)H-テトラゾール-5-イル)-アミン(以下、“BTA”と呼ばれることが多い)である。特に、本発明の組成物は自動車用エアバッグのような補助束縛システムに有用である。

このタイプのテトラゾールは、一般に、一水和物になっていると考えられる。しかし、水和テトラゾールを基剤とするガス発生組成物は受入れられない程小さい燃焼速度を持つことが観測されている。

本発明の方法は、過去に遭遇した加工上の問題を最小にすることができる製造法を教示している。特に、本発明は無水テトラゾールを用いる、受入れることができるガス発生組成物を製造する方法に関する。一つの態様では、この方法は次の：

a) 酸化剤とテトラゾール類から成る群から選ばれた燃料の水和物とを含んでなるガス発生材料の所要量を得る工程；

- b) 水中でそのガス発生材料のスラリーを調製する工程；
  - c) スラリー化材料を恒量になるまで乾燥する工程；
  - d) その材料を水和型でペレットに加圧成形する工程；そして、
  - e) ペレットをそのガス発生材料が無水型になるように乾燥する工程
- を伴う。

重要な点は、本発明の方法は未だ水和型である間にその材料を加圧成形することである。かくして、受入れることができるガス発生剤のペレットを製造することが可能になる。もしも、この材料が無水型である間に加圧成形されると、そのペレットは、特に、それが湿った環境に曝されると、普通、粉になり、くずれることが観測されている。そのペレットを加圧成形してから、そのテトラゾールが実質的に無水になるまでそのガス発生材料が乾燥される。一般に、テトラゾール含有組成物は乾燥工程中にその重量の約3%から5%を失う。これは、例えば110℃で12時間乾燥した時に起きる。この状態にある材料は、この用途の目的では、無水であると言えることができる。勿論、正確な乾燥温度と時間は本発明の実施にとっては限定的ではないが、現時点では温度が150℃を超えないことが望ましい。

この方法で調製したペレットは、しっかりしていて、湿った環境に曝された時その構造を完全に保持している。一般に、この推奨される方法で調製されたペレットは、代表的形態構造（直径3/8インチ、厚さ0.07インチ）で10ポンド荷重を超える押しつぶし強さを示す。これは、普通、5から15ポンド荷重の押しつぶし強さを示す同じ寸法の市販のアジ化ナトリウム系ガス発生剤で得られた結果と同定度に良好である。

本発明の組成物は、在来のガス発生組成物に関連する各種の問題点を克服した上で、大量のガスを発生することができる。本発明の組成物は実質的に無毒の反応生成物を生成する。本発明の組成物は窒素ガスのような無毒のガスを大量に発生させるために特に有用である。重要なことは、本発明の組成物はアジド類の使用を避け、水酸化ナトリウム副生物を生成せず、硫化水素や硫酸化合物のような硫黄化合物を発生せず、しかも窒素を含むガスを生成することである。

本発明の組成物は、また、極く限られた量の微粒状破片しか生成せず、良好なスラグを生成し、そして、避けられないにしても、濾取できない微粒状破片の生成を実質的に避ける。同時に、本発明の組成物は比較的大きい燃焼速度を達成し、他方では合理的に低い温度のガスを生成する。かくして、本発明の方法で生成するガスは、自動車用エアバッグのような展開式の補助束縛システムに利用するために容易に採用できる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の範囲内にある組成物および従来のアジ化ナトリウム組成物の反応時の燃焼室中での時間に対する圧力の変化を例示したグラフである。

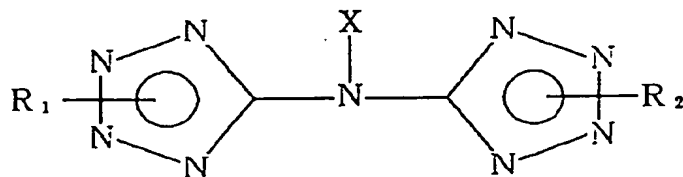
図 2 は、本発明の範囲内にある組成物および従来のアジ化ナトリウム組成物の反応時の 13 リットルのタンク中での時間に対する圧力の変化を例示したグラフである。

図 3 は、本発明の範囲内にある組成物および従来のアジ化ナトリウム組成物の反応での時間に対する温度の変化を例示したグラフである。

#### 本発明の詳細な説明

本発明は新規なガス発生組成物中の一次燃料としての無水テトラゾールまたはその塩若しくはその錯体に関する。

本発明の範囲内に入るテトラゾール類の一つのグループは、次の構造を有するテトラゾールのようなピテトラゾールアミンである：



ただし、上記の式において X、R<sub>1</sub>、および R<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、シアノ、ニトロ、アミノ、テトラゾリル、周期率表 [メルク インデックス (Merck Index) (第 9 版、1976 年)] の Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IVb、Vb、VIIb 若しくは VIII 族の金属、または窒素含有量の大きい塩基の非金属カチオンである。

本発明の範囲内の他のテトラゾールはテトラゾール、5-アミノテトラゾール（以下、“5AT”と呼ばれることが多い）、ピテトラゾール、ニトロ、シアノ

グアニルおよびそれらに類する基によるアミノテトラゾールのn-置換誘導体、およびシアノ、ニトロ、ヒドラジノおよびそれらに類する基によるc-置換テトラゾール類である。

本発明は、また、銅、コバルト、鉄、チタンおよび亜鉛のような遷移金属；カリウムおよびナトリウムのようなアルカリ金属；ストロンチウム、マグネシウム、およびカルシウムのようなアルカリ土類金属；ホウ素；アルミニウム；およびアンモニウム、ヒドロキシルアンモニウム、ヒドラジニウム、グアニジニウム、アミノグアニジニウム、ジアミノグアニジニウム、トリアミノグアニジニウム若しくはピグアニジニウムのような非金属カチオンの塩および錯体を含む、これらテトラゾールの任意のものの塩若しくは錯体も含んでいる。

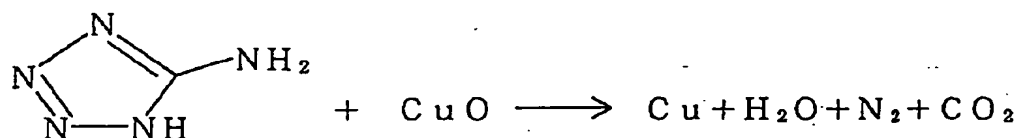
本発明の組成物では、その燃料は適した酸化剤と対になっている。無機の酸化剤は生じる炎の温度が低く、改善された濾取性のスラグを生成するので望ましい。このような酸化剤に含まれるのは金属酸化物と金属水酸化物である。他の酸化剤は、金属の硝酸塩、金属の亜硝酸塩、金属の塩素酸塩、金属の過塩素酸塩、金属過酸化物、硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウムおよびそれらに類するものである。酸化剤としての金属酸化物と金属水酸化物の使用が特に有用であり、このような材料に含まれるのは、例えば $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のような銅、コバルト、マンガン、タングステン、ビスマス、モリブデンおよび鉄の酸化物と水酸化物である。上述の酸化物および水酸化物系酸化剤は、希望によっては、例えば炎の温度を高くするためまたはガスの生成収率を改善するためなどのような特別の用途では、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ および $\text{KNO}_3$ などの他の常用の酸化剤と組合わせて使用することができる。

5AT若しくはBTAのようなテトラゾールは、単独またはその塩、錯体若しくは上記の構造式で示される誘導体と組合わせて本発明の方法によるガス発生組

成物中の燃料を構成することができる。テトラゾール燃料は、ガス発生組成物を得るために、燃料として有効な量で適当な酸化剤と組み合わせられる。典型的な調合処方では、このテトラゾール燃料は組成物の約10から約50重量パーセントを構成し、酸化剤は組成物の約50から約90重量パーセントを構成する。さ

らに特定すれば、組成物は約15から約35重量パーセントの燃料と約60から約85重量パーセントの酸化剤から構成される。

無水テトラゾールと酸化剤との反応の一例は次の通りである：



本発明の組成物はバインダー、燃焼速度調節剤、スラッグ生成剤、剥離剤およびNO<sub>x</sub>を有効に除去するための添加剤のような、ガス発生組成物、推進薬および爆薬に通常用いられている添加剤を含んでいてもよい。代表的なバインダーは、ラクトース、ホウ酸、ケイ酸マグネシウムを含めてケイ酸塩類、ポリプロピレンカーボネート、ポリエチレングリコールおよび他の常用の高分子バインダーである。代表的な燃焼速度調節剤はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>および黒鉛炭素繊維である。多数のスラッグ生成剤が知られており、例えば、クレー、タルク、酸化ケイ素、アルカリ土類金属酸化物、水酸化物、シュウ酸塩などが含まれ、その内炭酸マグネシウムおよび水酸化マグネシウムが代表的である。テトラゾール、アミノテトラゾール、トリアゾールおよび関連の含窒素複素環化合物のアルカリ金属塩および錯体を含むガス発生組成物の燃焼生成物から窒素酸化物を減らすか、除去するための多くの添加物および／または薬剤が知られており、その内カリウム・アミノテトラゾール、炭酸ソーダおよび炭酸カリウムが代表的である。また、この組成物は黒鉛、硫化モリブデン若しくは窒化ホウ素のような、型から組成物の剥離を容易にする材料を含んでいてもよい。

本発明の範囲内のテトラゾールは市場から入手可能で、また容易に合成することができる。BTAの合成に関して説明すれば、BTAは、明細を本明細書で引

用、参照するものとされる、ノリス (Norris) 達のシアノグアニル アジドの化学 (Cyanoguanyl Azide Chemistry)、有機化学会誌 (Journal of Organic Chemistry)、29: 650 (1964) の中で考察されている方法のような常用の合成法で製造される。

置換 5 A T および B T A 誘導体などの置換テトラゾール誘導体は、置換テトラゾールのような適した出発原料からこの技術分野の習熟者が利用できる方法に従って

合成される。例えば、メチル若しくはエチルのような低級アルキル基、シアノまたはテトラゾリル基を含む誘導体は、明細そ本明細書で引用、参照するものとされる有機化学会誌、29: 650 (1964) に記載されている方法を用いて合成できる。アミノ基を含む誘導体は、明細を本明細書中で引用、参照するものとされる、カナダ化学会誌 (Canadian Journal of Chemistry)、47: 3677 (1969) に記載されている方法を用いて合成できる。ニトロ基を含む誘導体は、明細を本明細書で引用、参照するものとされる、米国化学会誌 (Journal of American Chemical Society)、73: 2327 (1951) に記載されている方法を用いて合成できる。アンモニウム、ヒドロキシルアンモニウム、ヒドラジニウム、グアニジニウム、アミノグアニジニウム、ジアミノグアニジニウム、トリアミノグアニジニウム若しくはピグアニジニウム基を含む誘導体のような他の基を含む誘導体は、明細を本明細書中で引用、参照するものとされる、ボイヤー (Boyer) の、ニトロアゾール類 (Nitro-azoles)、有機ニトロ化学 (Organic Nitro Chemistry)、(1986年) の中で詳細に説明されている方法を用いて合成できる。

本発明の組成物は安定なペレットを生成する。このことは、ペレット状のガス発生剤は、一般に、自動車用補助束縛システムのようなガス発生装置に入れて用いられるので、重要である。ガス発生剤ペレットは、ペレットが破損すると制御できない内部飛翔 (internal ballistics) が生じるので、標準使用時にその形状と形態を維持し、そして点火の際に生じる負荷に耐えるのに十分な押つぶし強さ (crush strength) を持つべきである。

上述のように、本発明は無水のガス発生剤組成物の製造に関する。無水テトラゾール組成物は水和型より利点を与える。例えば、より大きい（より満足な）燃焼速度が一般に観測される。同時に、本発明の方法は欠陥のないペレットが得られる水和型でその組成物を加圧成形することができる。

上で考察したように、このガス発生組成物はテトラゾール燃料と適した酸化剤を含んでなる。組成物の調合段階では、テトラゾールは水和型で、一般に、一水和物として存在する。

次いで、ガス発生剤組成物の水系スラリーが調製される。一般に、このスラリーは重量で約 3 % から約 4 0 % の水を含み、スラリーの残りはガス発生組成物から成る。このスラリーは、事情によっては、湿った粉末様のコンシステンシーであることが望ましいが、普通ペースト様の粘ちょう性を有している。

次いで、この混合物は恒量になるまで乾燥される。乾燥は約 1 1 0 °C 以下の温度、望ましくは約 4 5 °C 以下で行われるのが望ましい。テトラゾールは、一般に、水和型であるテトラゾール（普通一水和型）で約 3 % から約 5 % の範囲の平衡水分含有量を示すであろう。

次に、この材料は、特定の意図した最終用途の要求に応ずるために、ペレット状に加圧成形される。上述のように、そのテトラゾール材料が水和されている間にペレットに加圧成形すると、より良いペレットが得られる。特に、加圧成形後に、周囲の湿度に曝した時に粉になることが実質的に避けられる。ペレットが粉になると、一般に、自動車のエアバッグで要求される様式では、そのペレットは燃焼しないことが認められるであろう。

ペレットに加圧成形後、この材料はテトラゾールが無水になるように乾燥される。上で説明したように、この無水状態への転移の間に典型的なテトラゾール材料は 3 から 5 重量 % の間の水を失う。この材料は約 1 1 0 °C で約 1 2 時間乾燥するか、若しくはその乾燥温度で材料の重量が安定してもうそれ以上の重量減少を示さなくなるまで乾燥すれば、大体十分なことが見いだされた。この用途での目的のためには、この状態でのこの材料は“無水”であると規定されるであろう。

この形状でのこの材料は、室温で 2 0 % R h 以下の湿度では過度の吸湿性は見



られなかったけれども、乾燥した後は、この材料を湿気に曝すことから保護するのが望ましい。かくして、このペレットは密封された容器に入れるか、水を通さない材料で被覆される。

本発明の無水テトラゾール・ガス発生組成物の重要な利点の一つは、それらが安定で、燃焼して、十分な量の実質的に無毒の気体生成物を生じることである。また、テトラゾールは、通常の衝撃、摩擦、静電放電および熱テストを受けた時、安全な物質であることも分かった。

また、これら無水テトラゾール組成物は微粒状破片ではなく、むしろスラグを生成する傾向がある。これは、自動車のエアバッグ用ガス発生剤との関連で、さらに有意な利点である。

無水テトラゾール・燃料ガス発生剤組成物のもう一つの利点は、燃焼速度性能が良好なことである。上述のように、燃焼速度は0.5インチ/秒(ips)以上であるのが望ましい。理想的には、燃焼速度は圧力1,000psiで約1.0ipsから約1.2ipsの範囲である。このような範囲の燃焼速度は本発明の組成物と方法を用いて達成可能である。

本発明の無水5ATおよびBTA-含有組成物は、表Iに例示されているように、燃焼速度の点でアジ化ナトリウム組成物と同程度に良好である。

表 I

<u>ガス発生剤</u>	<u>1000 psi での燃焼速度</u>	<u>ガス発生剤の体積当たり のガスの体積の相対値</u>
アジ化ナトリウム 基準線	1.2 ± 0.1 psi	0.97
アジ化ナトリウム, 低硫黄	1.3 ± 0.2 psi	1.0
無水BTA/CuO	1.2 ± 0.2 psi	1.1
無水5-AT/CuO	0.75 ± 0.05psi	1.2

自動車のエアバッグ・システムのような膨脹性束縛装置は、しぼんでいる膨脹可能なエアバッグと、そのエアバッグを膨脹させるためにそのエアバッグに連結されているガス発生装置からなり、そのガス発生装置は燃料とその燃料用の酸化剤を含んでなる無毒のガス発生組成物を含んでおり、その燃料は5AT若しくは

B T A のような無水テトラゾールまたはその塩若しくは錯体を含んでなる。

ガスを発生させるのに適した手段には、自動車工業で用いられている補助安全束縛システムに用いられているガス発生装置が含まれる。この補助安全束縛システムは、希望によっては、ガス発生剤が燃焼する時に生成するかも知れない微粒子を除去するための通常のスクリーン・バックを含んでいてもよい。

本発明を以下の非限定実施例でさらに説明する。

#### 実施例 1

ビス・（１（２）H・テトラゾール・５・イル）・アミンと酸化銅を含むガス発生組成物を以下のようにして調製した。酸化第二銅の粉末（92.58g、77.16%）とビス・（１（２）H・テトラゾール・５・イル）・アミン（27

41g、22.84%）を70mLの水の中でスラリー状にし、薄いペーストに成形した。次に、この得られたペーストを減圧下（1mmHg）130°Fから170°Fで24時間乾燥し、ペレットに加圧成形した。このペレットで燃焼速度、密度および機械的押しつぶし強さを試験した。燃焼速度は1,000psiで1.08ips、そして押しつぶし強さは破損時荷重85ポンドであった。この組成物の密度の測定値は3.13g/ccであった。

#### 実施例 2

ビス・（１（２）H・テトラゾール・５・イル）・アミン、酸化銅および水を含むガス発生組成物を以下のようにして調製した。酸化第二銅の粉末（77.15g、77.15%）とビス・（１（２）H・テトラゾール・５・イル）・アミン（22.85g、22.85%）を55mLの水の中でスラリー状にし、薄いペーストに成形した。このペーストを減圧下（1mmHg）150°Fから170°Fで、その水分がガス発生剤の総重量の25%に減少するまで乾燥した。この湿ったガス発生剤を24メッシュのスクリーンを強制的に通し、得られた粒状物を150°Fから170°Fで24時間乾燥した。この乾燥物を相対湿度100%（“RH”）、温度170°Fで24時間処理した。その時間の間に2.9重量%の水が吸収された。得られた組成物をペレットに加圧成形し、次いで燃焼

速度、機械的押しつぶし強さおよび密度を測定した。燃焼速度は  $1,000 \text{ psi}$  で  $0.706 \text{ ips}$ 、押しつぶし強さは破損時荷重  $137$  ポンドであり、そして密度は  $3.107 \text{ g/cc}$  であった。

### 実施例 3

実施例 1 の方法に従って製造された  $\text{CuO}$  を有する  $\text{BTA}$  含有組成物を飛翔試験装置の中で多重ペレット装薬 (multiple pellet charge) を燃焼させて試験した。この試験装置は常用の  $0.25$  グラムの  $\text{BKNO}_3$ 、点火装置を備えた燃焼室を含んでいる。この燃焼室には  $13$  リットルのタンクへの流体出口が付いている。この試験装置は自動車用エアバッグの環境に大体似ている構造をしている。

点火と燃焼後に、固体の塊になって残る固形燃焼残留物が生成する。この残留物は元のペレットの一般形状を保持している。この燃焼スラグペレットの重さと外観の両方は、原理的に金属銅と銅 (I) 酸化物であることが予想される計算上

の燃焼生成物と矛盾しない。さらに、気体生成物の分析結果は計算上のモデルで予測される結果と矛盾せず、主として窒素、二酸化炭素および水であった。

$\text{BTA/CuO}$  ( $22.8\% \text{ BTA} / 77.2\% \text{ CuO}$ ) ガス発生剤の飛翔性能は、現状の技術水準 (ベースライン) のアジ化ナトリウムガス発生剤 ( $68\% \text{ NaN}_3 / 2\% \text{ S} / 30\% \text{ MoS}_2$ ) の性能と同等に良好であった。比較のために、 $\text{BTA/CuO}$  およびアジ化ナトリウム組成物のそれぞれの量は、同程度の体積のガスが生成するように選ばれた。図 1 から 3 に、これらの試験で得られたデータをグラフで示した。図 1 は、燃焼室内に到達される圧力を時間に対してプロットしたグラフである。本発明の  $\text{BTA}$  含有組成物は常用のアジ化ナトリウム組成物によって到達される最高圧力に大体等しく、より短い時間でその圧力に到達することが見られる。図 1 に示されているように、ピーク圧力は  $0.03 \sim 0.04$  秒の間に到達される。

図 2 は、反応中のタンク内の圧力を時間に対してプロットしたものである。この測定は実際のエアバッグで経験されるであろう圧力曲線を予測するために立案されている。また、 $\text{BTA}$  含有組成物は常用のアジ化ナトリウム組成物の性能によく似ている。

図 3 は、時間に対する温度のプロットである。この場合もまた、本発明の B T A 含有組成物は常用のアジ化ナトリウム組成物に大体似ている。

#### 実施例 4

実施例 2 で説明した方法で製造した 2 . 4 % の水分を含む組成物の、60 リットルの自動車用標準エアバッグを膨脹させる性能を測定するために、試験した。この性能は、標準の 60 - リットルの自動車用エアバッグを膨脹させる常用のアジ化ナトリウムガス発生剤組成物の性能に大体似ている。結果を下の表 I I に示す。

表 I I

組成物	装填重量 (g)	バッグ膨脹時間 (ミリ秒)	バッグの外温 (F)
ベースライン $\text{NaN}_3$	47	45	166
BAT/CuO	85	70	130

表 I I に示されているように、このエアバッグの希望通りの満足な膨脹が B T A ガス発生剤で達成された。この B T A 含有組成物では、アジ化ナトリウム組成物よりバッグ表面の温度がより低くなる。B T A 含有組成物では、アジ化ナトリウム組成物よりフュームと微粒子物が少ない。B T A 組成物では、その固体残留物と微粒子物は主として銅金属である。アジ化ナトリウム組成物では、その微粒子物は主として水酸化ナトリウムと硫化ソーダであり、両者共腐食性で、臭いと皮膚に対する刺激性のために嫌われる。

#### 実施例 5

ビス - ( 1 ( 2 ) H - テトラゾール - 5 - イル ) - アミンが以下のようにして合成された。ナトリウム・ジシアンジアミド ( 18 g , 0 . 2 モル ) を 27 . 3 g ( 0 . 42 モル ) のアジ化ナトリウムおよび 38 . 3 g ( 0 . 4 モル ) の酢酸カリウムと共に水に溶かした。その溶液を沸騰するまで加熱し、その混合物に 0 . 4 モルの酢酸を 24 時間掛けて添加した。この溶液をさらに水で希釈し、44 g ( 0 . 2 モル ) の酢酸亜鉛二水和物で処理すると、白色の結晶性の沈殿が生成した。この沈殿を集めて水で洗浄した。次いで、この沈殿を水中でスラリー状にし、大体同量の濃塩酸で処理した。冷却後、白色の結晶性生成物を集めて乾燥し

た。炭素 13 N M R スペクトル分析法で、この固体はビス・（1（2）H・テトラゾール・5・イル）・アミンであることを決定した。そのジシアンジアミドを基にした収率は約 70 % であった。

#### 実施例 6

本実施例では、ビス・（1（2）H・テトラゾール・5・イル）・アミンの代替の合成法が示される。すなわち、ナトリウム・ジシアンジアミド（72 g、0.8 モル）、アジ化ナトリウム（114 g、1.76 モル）および塩化アンモニウム（94 g、1.76 モル）を約 800 mL の水に溶かし、20 時間還流下に加熱した。これに 0.8 モルの酢酸亜鉛二水和物の水溶液を加え、白色の沈殿を生成させた。この沈殿を集め、水で洗い、さらに 200 mL の水と 400 mL の濃塩酸の溶液で一時間、室温で処理した。その固体を集め、再び水で洗い、次いで 100 mL の水と 600 mL の濃塩酸の溶液に 90 °C で温浸した。この混合物を放冷すると白い結晶の塊が生成し、それを集めて水で洗い、減圧下（1 mm Hg）

150 °F で数時間乾燥した。炭素 13 N M R スペクトル分析法で同定された固体のビス・（1（2）H・テトラゾール・5・イル）・アミンを全部で 80 グラム（収率 65 %）捕集した。

#### 実施例 7

本実施例では、B T A・金属錯体の製造法を例示する。B T A / C u 錯体は次の出発材料を用いて製造された：

	式 量	ミリモル	グラム
B T A	153	6.54	1.0
C u (N O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2.5 H <sub>2</sub> O	232.6	6.54	1.52

この C U (N O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2.5 H<sub>2</sub> O を 20 mL の蒸留水に溶解した。この B T A を 60 mL の蒸留水に暖めながら溶解した。両溶液を合わせると、直ちに緑色の沈殿の生成が見られた。この沈殿を乾燥して集めた。

#### 実施例 8

本実施例では、B T A - 金属錯体の製造法を例示する。B T A / Z n 錯体は次の出発材料を用いて製造された：

	式 量	ミリモル	グラム
B T A	153	6.54	1.0
Z n (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	261.44	6.54	1.71

このZ n (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>Oを20 mLの蒸留水に溶解した。このB T Aを60 mLの蒸留水に暖めながら溶解した。両溶液を合わせると、結晶の生成が見られた。この物質を集めて乾燥した。

#### 実施例 9

燃料としてB T Aの代りに5 - アミノテトラゾールを用いてガス発生組成物を調製した。市場から入手した5 - アミノテトラゾール・一水和物をエタノールから再結晶化し、減圧下(1 mm Hg) 150 ° Fで48時間乾燥し、機械的にすり潰して微粉末にした。酸化第二銅(15.32 g、76.6%)と乾燥した4.68 g(23.4%)の5 - アミノテトラゾールを14グラムの水でスラリー状にし、次いでその水分含有量がガス発生剤の総重量の約25%になるまで減圧下(1 mm Hg)、150 ° Fから170 ° Fで乾燥した。得られたペーストを24

メッシュのスクリーンに強制的に通してその混合物を粒状にし、残留水分を除くためにさらに乾燥した。次いで、この得られた乾燥混合物を相対湿度100%、温度170 ° Fで24時間処理した。その時間の間に3.73重量%の水が吸収された。この合成操作を第二バッチの材料で繰返したところ、3.81%の水分が保持されていた。

これら組成物の各々をペレットに加圧成形し、次いで燃焼速度と密度を測定した。無水の組成物では1,000 p s iで0.799 i p sの燃焼速度が得られ、水和組成物では1,000 p s iで0.395 i p sの燃焼速度が得られた。無水および水和組成物で、それぞれ、3.03 g / c cと2.82 g / c cの密度が得られた。無水条件で調製したペレットを70 ° Fで相対湿度45%および

60%に曝すと、ペレットは不完全に破壊し、24時間以内に粉末になった。

#### 実施例 10

本発明の方法によりガス発生剤組成物を調製し、その実用性能を通常の方法で調製したガス発生剤組成物と比較した。

本発明の範囲内にある、22.8%のBTAと77.2%のCuOの混合物から成るガス発生組成物を調製した。BTAは一水和物の形で、その組成物全体は約2.4重量%の水を含んでなる。

この材料の6個のペレットを調製した。このペレットは大体直径が0.5インチで、長さが0.5インチであった。2個のペレットを対照試料とした（ペレット1および2）。2個のペレットを115℃で400時間以上乾燥し、密閉した容器に入れた（ペレット3および4）。残りの2個のペレットは開放空气中、115℃で400時間以上乾燥した（ペレット5および6）。

これらペレットを秤量し、重量減少を求め、点火してその燃焼速度を測定した。結果は以下の通りである：

ペレット#	燃焼速度 (i p s @ 1000 p s i)	%重量減少
1	0.62	—
2	0.62	—
3	0.955	5.0
4	0.949	5.0
5	0.940	6.0
6	0.853	6.1

対照試料と無水の試料の燃焼速度の間には有意差がある。密閉容器に貯蔵した試料と空気に曝した試料の燃焼速度の間には、認められる程の差がないことは注目し得る。

#### 実施例 11

この実施例では、実施例10で試験した組成物と同様の組成物を調製し、燃焼速度を調べた。第1系列の試験では、組成物を調製して脱水した。脱水してから、その組成物をペレットに加圧成形した。

これらのペレットはぼろぼろして、取扱いが困難なことが分かった。その平均

燃焼速度は1000 p s iで大体1.1 i p sであった。その押しつぶし強さは、非劣化試料では約26ポンドで、劣化(115℃、400時間)試料では約20から約57ポンドであった。これらペレットを70°Fで45%および60%の相対湿度の条件に曝すと、24時間以内に完全に壊れて粉になった。

#### 実施例 1 2

この実施例では、実施例11の組成物を調製したが、この材料は水和型で加圧成形され、次いで乾燥して無水型にされた。乾燥中に5から6重量%の水分の減少が観測された。この無水の材料(先ず加圧成形し、次いで脱水)と水和対照材料の両方からペレットを成形した。これらペレットの一部を密閉容器中に一部を開放状態で貯蔵した。次いで、押しつぶし強さと燃焼速度を測定したところ、以下の通りであった：

試料	平均燃焼速度 (i p s @ 1000 p s i)	平均押しつぶし強さ (ポンド荷重)
対照試料	0.61	70
無水(密閉容器)	0.96	60
無水(開放状態)	1.25	35

#### 実施例 1 3

この実施例では、さらに、上に説明した方法でB T A / C u Oを用いて試験ペレットを調製した。この実施例では、また、ペレットの一部を湿潤加圧成形し、次いで無水状態にまで乾燥した。対照試料は、調合して湿潤加圧成形し、乾燥しなかった。その組成物を湿潤加圧成形して乾燥し、そして再調湿した更なる試料

を調製した。次いで、押しつぶし強さと燃焼速度を測定し、次のデータを得た：

試料	平均燃焼速度 (i p s @ 1000 p s i)	平均押しつぶし強さ (ポンド荷重)
湿潤加圧成形	0.56 i p s	66
湿潤加圧成形、乾燥	1.14	43
湿潤加圧成形、乾燥 再調湿	ペレット、ひび割れ	40~55

この実施例から、無水の材料が改善された燃焼速度を有し、湿潤加圧成形してから乾燥すれば加工できることが分かる。



実施例 1 4

この実施例では、本発明の範囲内にある組成物を調製した。この組成物は 7 6 . 6 % の  $\text{CuO}$  と 2 3 . 4 % の 5 - アミノテトラゾールから構成された。一つの系列の組成物では、5 - アミノテトラゾールは粗製の材料のまま用いられた。もう一つ系列の組成物では、5 - アミノテトラゾールはエタノールから再結晶され、粉碎された。

両系列の組成物を用いて水系スラリーを調製した。このスラリーは 4 0 重量 % の水と 6 0 重量 % のガス発生組成物からなる。このスラリーを均一な混合物になるまで混合した。

このスラリーを空气中で乾燥し、恒量になるまで乾燥し、ペレットに加圧成形した。各調合物の 4 個のペレット調製し、試験した。各組成物の 2 個のペレットを 1 1 0 °C で 1 8 時間乾燥した。それらの重量の平均 1 . 5 % が失われた。

燃焼速度を圧力 1 , 0 0 0 p s i で測定し、次の結果を得た：

試料	燃焼速度 ( i p s @ 1000 p s i )	密度 ( g / c c )
粗製 5 - A T / 後乾燥なし	0 . 6 2 0	2 . 9 5
粗製 5 - A T / 後乾燥	0 . 7 3 6	2 . 9 4
精製 5 - A T / 後乾燥なし	0 . 6 3 9	2 . 9 4
精製 5 - A T / 後乾燥	0 . 6 9 0	2 . 9 3

全体的に、本発明の後乾燥法を用いると改善された結果が見られた。

実施例 1 5

この実施例では、2 2 . 9 % の B T A 、 7 7 . 1 % の  $\text{CuO}$  および 4 0 部の蒸留水を用いて、B T A /  $\text{CuO}$  ガス発生組成物の 1 0 グラム混合物を 4 個調製し

た。第 1 の混合物では、蒸留水の p H は H C l 水溶液を添加して大体 1 に調整された。第 2 の混合物では、この水の p H は無調整で、測定値は約 5 . 0 であった。第 3 の混合物では、アンモニア水を加えてその p H を 8 . 0 に調整し、そして第 4 の混合物では、アンモニア水を加えて p H を約 1 1 に調整した。

4 つの場合全てで固体と水は完全に混合して、滑らかなペーストにされ、次いで外気中で 7 2 時間乾燥された。次いで、加圧成形により各組成物の 2 個のペレ

ットを調製し、110℃で24時間乾燥した。1000 psiでの燃焼速度とベレットの密度を測定した。結果は、次の通りである：

試料	水のpH	%重量損失 (@110℃)	燃焼速度	密度 (g/)
1	1	3.1	0.92	2.78
2	5	3.3	1.35	3.02
3	8	3.3	1.35	3.01
4	11	4.1	1.45	2.88

組成物の燃焼速度は混合水のpHに影響される。この影響のさらに別の証拠は、混合物2、3、および4は加工、乾燥後の色が暗灰色であるが、一方混合物1は全く別の暗緑色であるという観測事実によって得られ、用いられた条件の結果として化学変化が起ったことを示す。従って、特に望まれる大きい燃焼速度を達成するためには、加工条件を注意深く制御する必要があることが分かるであろう。

【 図 1 】

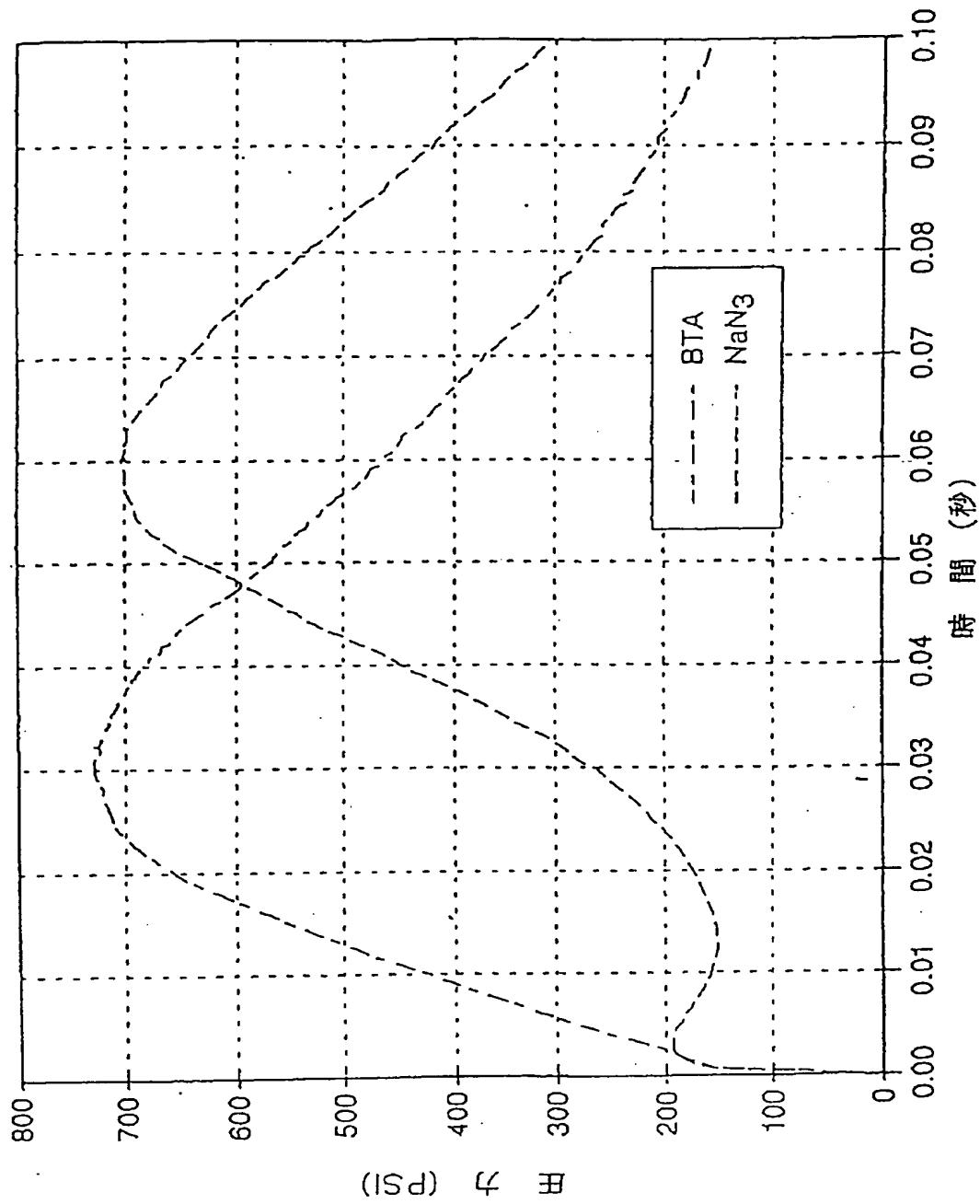


FIG. 1

【 図 2 】

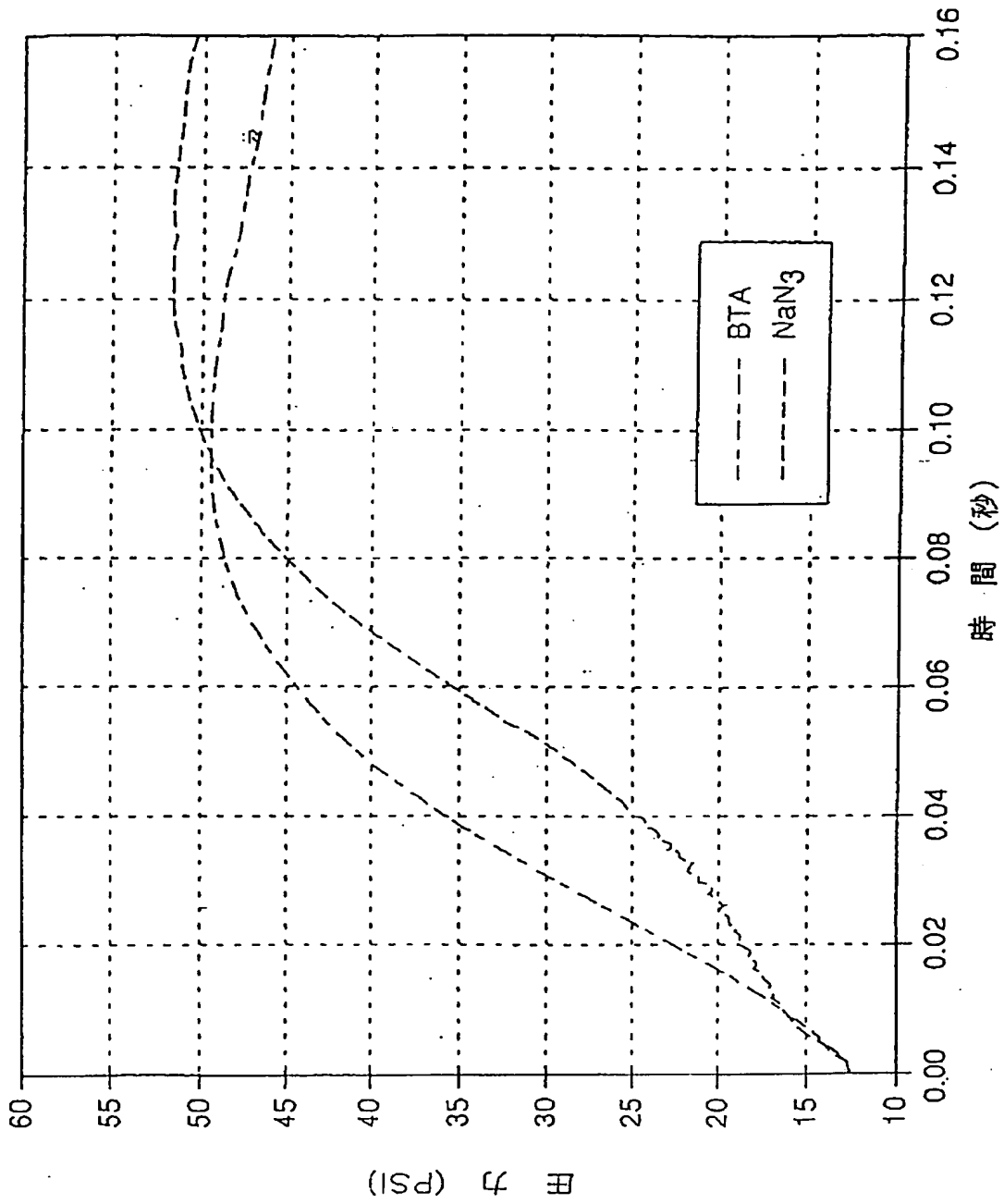


FIG. 2

[ 図 3 ]

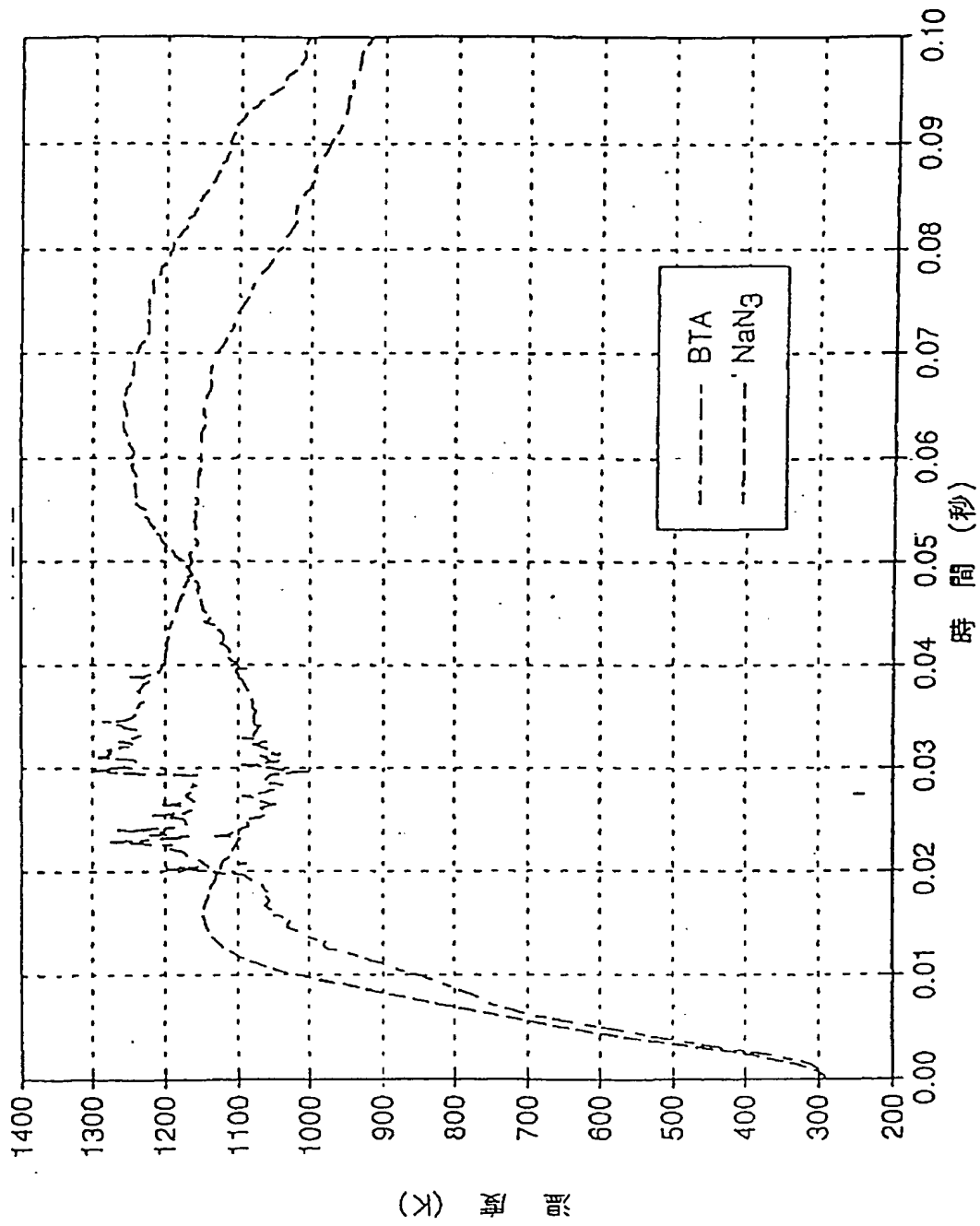


FIG. 3

【 手 続 補 正 書 】 特 許 法 第 1 8 4 条 の 8

【 提 出 日 】 1 9 9 5 年 5 月 3 1 日

【 補 正 内 容 】

補正された第 2 3 ～ 2 4 頁（クレーム 1 ～ 1 5）の翻訳文：原翻訳文第 2 0 頁第 1 行～第 2 1 頁第 1 8 行までと差し替える

請 求 の 範 囲

1 . 次 の

a ) 酸化剤と水和されたテトラゾール燃料を含んでなる一定量のガス発生材料をペレットに加圧成形する工程；および

b ) 該ペレットをその水和燃料が無水型に転化するまで乾燥する工程；  
を含んでなる、ガス発生組成物の製造法。

2 . 無水の燃料を含むガス発生材料を水に曝されることから防ぐ工程をさらに含む、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

3 . テトラゾールが 5 - アミノテトラゾール、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

4 . ガス発生組成物がビス・（ 1 （ 2 ） H - テトラゾール - 5 - イル） - アミン、その塩、その錯体およびそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

5 . 酸化剤が金属酸化物および金属水酸化物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

6 . 金属酸化物または金属水酸化物が遷移金属の酸化物または遷移金属の水酸化物である、請求の範囲第 5 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

7 . 酸化剤が銅、モリブデン、ビスマス、コバルトおよび鉄より成る群から選ばれた金属の酸化物若しくは水酸化物である、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

8 . 燃料が約 1 0 から約 5 0 重量パーセントの範囲の量で存在し、そして酸化剤が約 9 0 から約 5 0 重量パーセントの範囲の量で存在する、請求の範囲第 1 項に規定されたガス発生組成物の製造法。

9. テトラゾールの塩若しくは錯体が遷移金属の塩若しくは錯体である、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

10. テトラゾールが鉄、ホウ素、銅、コバルト、亜鉛、カリウム、ナトリウム、ストロンチウムおよびチタンより成る群から選ばれた金属のテトラゾール塩若しくはテトラゾール錯体である、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

11. ガス発生組成物が燃焼速度調節剤も含んでいる、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

12. ガス発生組成物がバインダーも含んでいる、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

13. ガス発生組成物がスラグ生成剤も含んでいる、請求の範囲第1項に規定されたガス発生組成物の製造法。

14. 次の：

a) 酸化剤と水和されたテトラゾール燃料を含んでなる一定量のガス発生材料を得る工程；

b) 水中で該ガス発生材料のスラリーを調製する工程；

c) 該スラリー化材料を恒量になるまで乾燥する工程；

d) 該材料を該燃料が水和型になっている間にペレットに加圧成形する工程；  
および

e) 該ペレットをそのガス発生材料が無水型になるまで乾燥する工程；  
を含んでなる、ガス発生組成物の製造法。

15. スラリーが約3から約40重量%の水と約60から約97重量%のガス発生組材料からなる請求の範囲第14項に規定されたガス発生組成物の製造法。

【 国 際 調 査 報 告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
 PCT/US94/08732

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C06B 45/10, 47/08; B60R 21/28 US CL : 149/19.1, 36, 45, 109.6; 250/741 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>E. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 149/19.1, 36, 109.6; 250/741 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPAT: TETRAZOLE# OR AMINOTETRAZOLE#, GAS (W) GENERATIR.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,948,439 (POOLE ET AL.) 14 AUGUST 1990, SEE COL. 1, LINE 65-COL. 2, LINE 3, COL. 3, LINES 25-46, COL. 3, LINE 6-COL. 4, LINE 2 AND COL. 4, LINE 63-COL. 5, LINE 16.	1-36
Y	US, A, 3,940,298 (BECKERT ET AL.) 24 FEBRUARY 1976, SEE COL. 2, LINES 16-20 AND COL. 4, LINES 45-60.	1-36
Y	US, A, 3,845,970 (HERRMANN) 05 NOVEMBER 1974, SEE THE ABSTRACT, FIG. 2, AND COL. 3, LINES 16-19.	1-36
Y	US, A, 3,719,604 (PRIOR ET AL.) 06 MARCH 1973, SEE COL. 1, LINE 60-COL. 2, LINE 36.	1-36
Y	US, A, 5,035,757 (POOLE) 30 JULY 1991, SEE COL. 4, LINES 14-15 AND 19-31.	1-36
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other prior documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 OCTOBER 1994		Date of mailing of the international search report 12 DEC 1994
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer <i>Edward A. Miller</i> EDWARD A. MILLER Telephone No. (703) 308-3267



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. appl. No.  
PCT/US94/08732

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A 3,909,322 (CHANG ET AL.) 30 SEPTEMBER 1975.	1-36
A	US, A, 3,912,561 (DOIN ET AL.) 14 OCTOBER 1975	1-36
A	US, A, 5,053,086 (HENRY ET AL.) 01 OCTOBER 1991	1-36
A	US, A, 5,198,046 (BUCERIUS ET AL.) 30 MARCH 1993.	1-36

---

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AP(KE, MW, SD), AM, AT,  
AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C  
Z, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP  
, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU,  
LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, P  
L, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ  
, TT, UA, UZ, VN